

DERWENT-ACC-NO: 1994-058163

DERWENT-WEEK: 199408

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High mol.wt. linear polyester prodn. - by thermal
post-condensation of solid, low-mol. wt. polyester
particles suspended in an organic per:fluoro cpd.

INVENTOR: DOMINGEZ DE WALTER, L; NAUMANN, J

PATENT-ASSIGNEE: HOECHST AG [FARH]

PRIORITY-DATA: 1992DE-4226737 (August 13, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN IPC
DE 4226737 A1	February 17, 1994	N/A	011	C08G 063/80

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 4226737A1	N/A	1992DE4226737	August 13, 1992

INT-CL (IPC): C08G063/80, C08G063/88

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4226737A

BASIC-ABSTRACT:

A process for the prodn. of high mol.wt. polyester (PES) comprises
post-condensation of a suspension of solid, finelydivided, low-mol.wt. PES at
elevated temp. in a liq. heat-transfer medium (I) which does not penetrate into
the PES. (I) is a perfluorinated organic cpd. with b.pt. above 220 deg.C.

Pref. (I) have vapour pressure below 1000 hPa at 220 deg.C. A stream of inert
gas is passed into or over the PES suspension. (I) are 1530C cyclic
perfluoroalkanes, opt. with perfluoroalkyl substs., or perfluor ethers of
formula R1-O-(A)-(B)-(C)-R2 (III); wherein R1, R2 = CdF2d+1 (with d = 14); A,
B, C = gps. of formula -(CF(CF3)-CF2-O)e-, -(C2F4-O)f- or -(CF7-O)g- (with R7
= F or CF3; e = 10-40; f, g = 0-10). Pref. (I) has the formula
F-(CF(CF3)-CF2-O)p-CF2CF3 (IA) or R1-(O-CF(CF3)-CF2)m-O-CF(CF3)
CF(CF3)-(CF2-CF(CF3)-O)n-R2 (V) (with p = a no. such that (I) has b.pt. above
220 deg.C; R1, R2 = F or CaF2a+1 (with a = 110); m, n = 0-12; n + m = 1-15).
Pref. (I) has formula (V) with R1 = R2 = C3F7 and n, m = 03.

The PES contains 0-100 mole % units of formula -(COXCO-OYO)- and 100-0 mole %
units of formula -(CO-X-O), in which X consists of more than 75 mole % 516C
(pref. 6-12C) aromatic residues and up to 25 mole % 410C (pref. 6-8C)
aliphatic residues, and Y consists of at least 85 mole % 24C alkylene or
polymethylene gps. and not above 15 mole % longerchain (pref. up to 8C)
polymethylene or alkylene gps. or divalent gps. derived from diglycol,
triglycol or polyglycol.

ADVANTAGE - The process enables the prodn. of high mol.wt. PES (e.g. for fibre
prodn.), and does not change the particle shape or size and minimises side
reactions which might give crosslinked, insol. particles. The prods. have a
narrower mol.wt. distribution than conventionallyproduced high-mol.wt. PES.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HIGH MOLECULAR WEIGHT LINEAR POLYESTER PRODUCE THERMAL POST
CONDENSATION SOLID LOW MOLECULAR WEIGHT POLYESTER PARTICLE
SUSPENSION ORGANIC PER FLUORO COMPOUND



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 26 737 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C 08 G 63/80
C 08 G 63/88

DE 42 26 737 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 42 26 737.4
⑯ Anmeldetag: 13. 8. 92
⑯ Offenlegungstag: 17. 2. 94

⑯ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

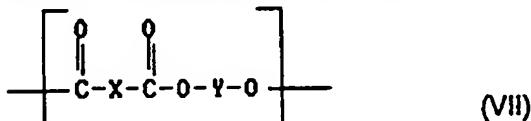
⑯ Erfinder:
Dominguez de Walter, Ligia, Dr., 65931 Frankfurt,
DE; Naumann, Joachim, 65779 Kelkheim, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem linearem Polyester

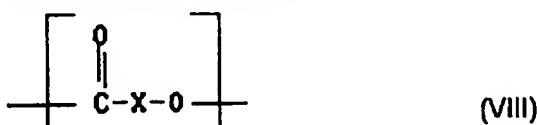
⑯ Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem linearem Polyester.

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines hochmolekularen Polyesters durch Nachkondensation einer Suspension eines festen, feinteiligen Polyesters geringeren Molekulargewichts bei erhöhter Temperatur in einem flüssigen Wärmeübertragungsmittel, welches nicht in den Polyester eindringt.

Vorzugsweise wird das Verfahren zur Nachkondensation von Polyestern, die aus Baugruppen der Formel VII



und Baugruppen der Formel VIII



mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und zu maximal 15 Mol.-% längerkettige Polymethylen oder Alkylengruppen, vorzugsweise mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie zweiwertige Reste bedeuten, die sich von Diglykol, Triglykol oder Polyglykol ableiten, eingesetzt und als Wärmeübertragungsmittel werden organische Perfluor-Verbindungen verwendet.

Die erhaltenen Produkte sind weitestgehend linear und sind frei von unlöslichen Bestandteilen.

DE 42 26 737 A 1

aufgebaut sind,
worin X zu mehr als 75 Mol.-% aromatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen und maximal 25 Mol.-% aliphatische Reste mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und Y zu mindestens 85 Mol.-% Alkylen oder Polymethylengruppen

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 93 308 087/211

11/45

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, linearen Polyestern durch Nachkondensation einer Suspension eines festen, feinteiligen Polyesters geringeren Molekulargewichts bei erhöhter Temperatur in einem flüssigen Wärmeübertragungsmittel.

Hochmolekulare Polyester stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von geformten Materialien, insbesondere zur Herstellung von Fasern dar, wobei die unter bestimmten Herstellungsbedingungen erzielbare Festigkeit der Materialien in der Regel umso höher ist, je höher das Molekulargewicht des Polyesters ist. So ist es beispielsweise notwendig, um Polyesterfäden mit höchsten Festigkeiten zu erhalten, Polyester mit sehr hohen Molekulargewichten zum Verspinnen einzusetzen, ggf. in Kombination mit dem Einsatz neuer Spinnverfahren. Beispiele hierfür finden sich in den japanischen Patentschriften 61-207616, 62-263317 der japanischen Offenlegungsschrift 22 33 33/1987 und den europäischen Patentanmeldungen 251 313 und 359 692.

Es bestand daher seit langem das Bedürfnis nach möglichst hochmolekularen Polyestermaterialien und die vielfältigen Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, belegen das ständige Streben, dieses Ziel zu erreichen.

Hochmolekulare Polyester werden in der Technik häufig in der Weise hergestellt, daß in der Schmelze durch Umesterung oder Veresterung hergestellte Polyester mit relativ niedrigerem Molekulargewicht einer Festphasenkondensation unterworfen werden. Dabei werden die Polyesterpartikel, in der Regel Granulate, im Inertgasstrom oder im Vakuum auf eine Temperatur unterhalb ihrer Schmelztemperatur erwärmt. Bei dieser Behandlung erfolgt eine Weiterkondensation unter Erhöhung des Molekulargewichts und flüchtige Komponenten, die sich bei der Kondensation in der festen Phase bilden, werden entfernt. Dieser Prozeß wird jedoch durch die parallel ablaufende, zunehmende Kristallisation des Polyesters und die damit immer langsamer verlaufende Diffusion der flüchtigen Komponenten durch das Polyesterpartikel behindert. Schließlich gewinnen bei den angewendeten hohen Temperaturen auch Abbaureaktionen zunehmend an Bedeutung, so daß das erreichbare Molekulargewicht begrenzt ist. Nimmt man als Maß für das Molekulargewicht den IV-Wert (Intrinsic Viscosity) so läßt sich z. B. in der Praxis, ausgehend von üblichen Polyethylenterephthalat-Chips, durch herkömmliche, im technischen Maßstab ausgeführte Festphasenkondensation innerhalb einer technisch brauchbaren Reaktionszeit von z. B. 24 Std. lediglich ein IV-Wert bis ca. 1,0 dl/g erreichen.

Ein Vorschlag zur Herstellung von hochmolekularem Polyester mit höheren IV-Werten als etwa 1,0 dl/g durch Festphasenkondensation ist der europäischen Patentanmeldung 0 335 819 zu entnehmen. Dort wird vorgeschlagen, einen zunächst noch relativ niedermolekularen Polyester in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und ihn aus dieser Lösung wieder durch Verdünnen mit einem den Polyester nicht lösenden zweiten organischen Lösungsmittel, das mit dem ersten Lösungsmittel mischbar ist, auszufällen. Die so erhaltene poröse, faserige Polyestermasse wird abfiltriert, getrocknet, anschließend zu kleinen Formkörpern gepreßt und diese dann in an sich bekannter Weise der Festphasenkondensation unterworfen.

Durch die große Oberfläche dieser Teilchen soll die Diffusion flüchtiger Komponenten innerhalb der Partikel erleichtert und ihre Abführung beschleunigt werden.

Dieses Verfahren ist jedoch für einen technischen Einsatz viel zu umständlich. Aus der europäischen Patentanmeldung 207 856 ist ein Verfahren zur Herstellung von ultrahochmolekularem Polyester bekannt, bei dem die Nachkondensation eines relativ niedermolekularen Polyesters in einem organischen Wärmeübertragungsmittel ausgeführt wird.

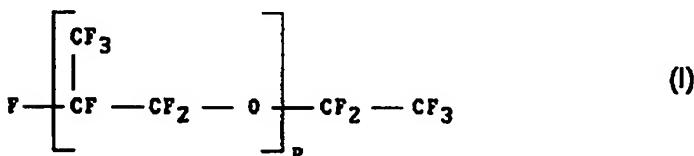
Nach den Ausführungen in dieser Patentschrift (S. 4, Z. 27–30) ist ein Wärmeübertragungsmittel zu wählen, welches teilweise in das Polyesterpartikel eindringen kann und es zum Quellen bringt. Hierbei soll das Polykondensationsprodukt Glykol aus dem Polyesterpartikel schneller entfernt und so die Polykondensation erleichtert werden. Die flüchtigen Komponenten werden dann mit einem Inertgasstrom zusammen mit Teilen des Wärmeübertragungsmittels aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Ein gravierender Nachteil bei diesem Verfahren ist jedoch, daß sich durch das Anquellen Wärmeübertragungsmittel in den Polyesterpartikeln einlagert und durch einfaches Abwaschen nicht mehr entfernt werden kann. Außerdem wird die Struktur der eingesetzten Polyesterpartikel zerstört und es bildet sich viel Abrieb, der sich an den Wänden des Rührkessels anlagert. Ein weiterer Nachteil dieser bekannten Methode besteht darin, daß ein die Polyesterpartikel anquellendes Wärmeübertragungsmittel bei der Polykondensation in der Regel zu einer gelblichen Verfärbung des Polyesters führt.

Als Wärmeübertragungsmittel werden bei diesem Verfahren aromatische Kohlenwasserstoffe und alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Diphenyl oder substituierte Diphenyle sowie Dicycloalkylene und Polycycloalkylene eingesetzt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte zeigen während der Kondensation in dem Wärmeübertragungsmittel eine hohe Verklebungstendenz, welche mit abnehmender Partikelgröße noch zunimmt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyestern durch Schmelzpolykondensation wird in der europäischen Patentanmeldung 181 498 beschrieben. Dort werden während der Umesterung langkettige, aliphatische α,ω -Dicarbonsäuren in den Polyester einkondensiert mit dem Ziel, daß diese langkettigen Dicarbonsäuren während der Polykondensationsphase cyclische Oligomere mit dem Glykol bilden sollen. Auf diese Weise soll der Dampfdruck des Glykols gesenkt und die Polykondensation beschleunigt werden. Nach den Angaben in dieser Patentanmeldung werden IV-Werte bis 2,35 dl/g erreicht. Ein gravierender Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß mit zunehmendem Kondensationsgrad, d. h. steigendem Molekulargewicht des Polyesters, die Polyester-Schmelze immer hochviskoser wird und man zum Rühren des Polykondensationsansatzes sehr große Energiemengen benötigt. Außerdem müssen für die Ausführung einer solchen Reaktion spezielle verstärkte Rührwerke und entsprechende Kesselanlagen eingesetzt werden. Werden Titanverbindungen als Polykondensationskatalysator bei diesem Verfahren eingesetzt, so findet eine starke Vergilbung des Polyesters statt.

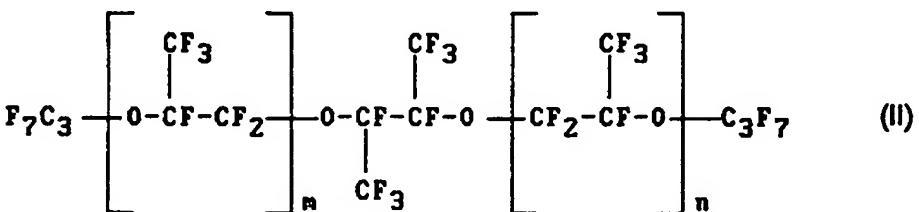
Ferner wird bei diesem Verfahren ein großer Anteil der eingesetzten Mengen an α,ω -Alkandicarbonsäuren in den Polyester eingebaut und kann nicht mehr entfernt werden. Der so erhaltene Polyester hat daher auch einen gegenüber rein aromatischen Polyestern gleichen Kondensationsgrades herabgesetzten Schmelzpunkt. Es ist auch zu erwarten, daß durch den Einbau der langkettigen α,ω -Alkandicarbonsäuren auch anwendungsrelevante mechanische Eigenschaften des Polyestermaterials nachteilig beeinflußt werden.

Aus der US-A-4 721 578 ist ein Verfahren zur Wärmeübertragung auf Werkstücke bekannt, welches auch das Härten von heißhärtbaren Präpolymeren umfaßt, bei dem die Werkstücke mit dem heißen Dampf eines perfluorierten Hexafluorpropenoxid-Oligomeren der Formel I



worin p eine Zahl von 1—9 bedeutet, in Kontakt gebracht werden.

In der deutschen Patentanmeldung P 40 02 107.6 wird ein Verfahren zum Härten von heißhärtbaren Präpolymeren beschrieben, bei dem man die Präpolymeren mit einem Härter mischt und dann mit dem heißen Dampf eines Perfluor-polyethers der allgemeinen Formel II



wobei m und n ganze Zahlen von 0 bis 3 sind, in Berührung bringt, wobei der Dampf mindestens eine Temperatur hat, die für die Härtung des eingesetzten Präpolymeren notwendig ist.

Wegen der oben geschilderten Nachteile der bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen und ultrahochmolekularen Polyestern bestand nach wie vor das Bedürfnis nach einem technisch praktikablen Verfahren zur Herstellung derartiger Produkte, das die Nachteile der bisher bekannten Verfahren nicht oder wenigstens im verringerten Maße aufweist.

Insbesondere war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ultrahochmolekulare Polyester herzustellen, ohne daß die Größe und Form der eingesetzten Teilchen verändert wird oder verändert werden muß. Dabei sollten möglichst keine Nebenreaktionen, die zur Vernetzung und zu unlöslichen Teilchen führen, ablaufen.

In der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 17 825.4 wird ein Verfahren zur Herstellung eines hochmolekularen Polyesters durch Nachkondensation einer Suspension eines festen, feinteiligen Polyesters geringeren Molekulargewichts bei erhöhter Temperatur in einem flüssigen Wärmeübertragungsmittel beschrieben. Nach diesem Vorschlag soll ein Wärmeübertragungsmittel eingesetzt werden, welches nicht in den Polyester eindringt und diesen nicht anquillt. Als geeignete Wärmeübertragungsmittel werden dort Siliconöle empfohlen, die zu weniger als 5 %, vorzugsweise zu weniger als 1 % in die Polyesterpartikeln eindiffundieren, d. h. daß bei den in diesem Wärmeübertragungsmittel polykondensierten Polyestermaterialien bei der Thermogravimetriebestimmung ein Gewichtsverlust von < 5 %, vorzugsweise < 1 % eintritt.

Es wurde nun gefunden, daß man zu sehr guten Verfahrensprodukten gelangt, wenn man in einem solchen Verfahren als Wärmeübertragungsmittel perfluorierte organische Verbindungen mit einem Siedepunkt von über 220°C, vorzugsweise über 240°C, einsetzt.

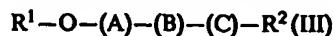
Vorzugsweise werden solche perfluorierten organischen Verbindungen eingesetzt deren Dampfdruck, gemessen bei 220°C, unter 1000 hPa, vorzugsweise unter 600 hPa, liegt.

Die Auswahl besonders gut geeigneter Wärmeübertragungsmittel aus der oben genannten Stoffklasse kann durch Vorversuche erfolgen, bei denen die Polyesterpartikeln unter den üblichen Polykondensationsbedingungen in dem Wärmeübertragungsmittel erwärmt und nach Ablauf der Kondensationszeit isoliert werden. Die isolierten Teilchen werden oberflächlich mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel abgewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend kann durch eine Thermogravimetriebestimmung, bei der die Gewichtsabnahme der Teilchen bei Erwärmen auf Temperaturen von etwa 200 bis 300°C bestimmt wird, der Anteil des in die Polyesterpartikeln eindiffundierten Wärmeübertragungsmittels festgestellt werden.

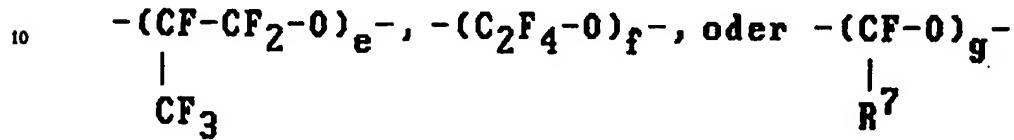
Besonders geeignet für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere folgende Gruppen perfluorierter organischer Verbindungen:

1. Cyclische Perfluoralkane mit 15 bis 30 C-Atomen, die auch perfluorierte Alkylsubstituenten aufweisen können, wie z. B. Perfluor-perhydrophenanthren, Perfluor-perhydrobenzanthren oder Perfluor-tetradecahydrobenzanthren-Isomerengemisch mit einem Siedebereich von ca. 259 bis 263°C. Die Herstellung dieser Verbindungen wird z. B. in der EP-A-0 253 529, beschrieben.

2. Perfluor-polyether der Formel III



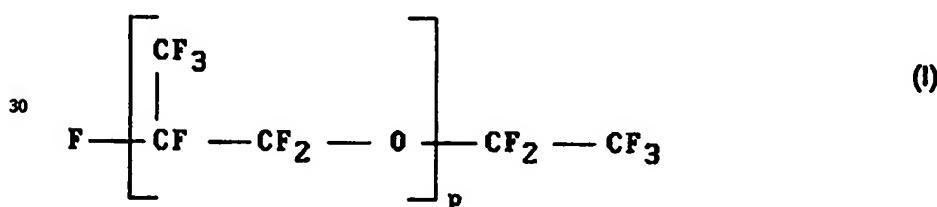
worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Gruppen der Formel C_dF_{2d+1} bedeuten, wobei d eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, A, B und C voneinander verschiedene Gruppen der Formeln IVa, IVb oder IVc



15 (IVa) (IVb) (IVc)

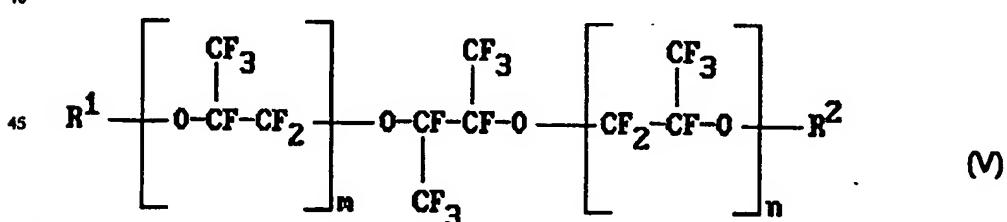
20 wobei R⁷ Fluor oder CF₃, e eine ganze Zahl von 10 bis 40 und f und g gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 10 bedeuten.

25 Die Herstellung dieser Perfluor-polyether ist z. B. in der US-A-3 665 041 und der US-A-3 985 810 beschrieben. Gut geeignet als erfundungsgemäß einzusetzende Wärmeübertragungsmittel sind z. B. die aus der oben zitierten US-A-4 721 578 bekannten Verbindungen der Formel I



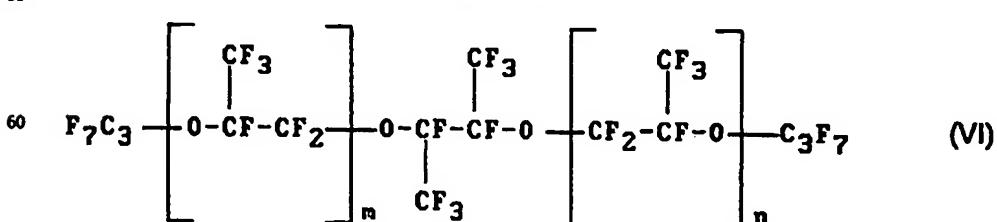
35 worin p so gewählt wird, daß die Verbindung einen Siedepunkt über 220°C hat. Vorzugsweise ist p eine Zahl von 10 bis 50.

Sehr gut geeignet als erfundungsgemäß einzusetzende Wärmeübertragungsmittel sind auch Verbindungen der Formel V



50 worin R¹ und R² gleich oder verschieden voneinander sind und F oder eine Gruppe der Formel C_dF_{2d+1} bedeuten, wobei a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und m und n ganze Zahlen von 0 bis 12 sind und $1 \leq n+m \leq 15$ ist.

55 Eine bevorzugte Gruppe von Wärmeübertragungsmitteln entspricht der Formel VI



65 worin n und m gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 3 sind. Vorzugsweise bedeutet m und n Zahlen von 1 bis 3.

Besonders gut geeignet sind Verbindungen der Formel VI, in denen m und n die folgenden Werte-Paare

bedeuten:

m/n = 1/2 (Perfluor-5,8,9,12,15-pentamethyl-4,7,10,13,16-pentaoxanonadekan)

m/n = 2/2 (Perfluor-5,8,11,12,15,18-hexamethyl-4,7,10,13,16,19-hexaoxadocosan)

m/n = 3/3 (Perfluor-5,8,11,14,15,18,21,24-octamethyl-4,7,10,13,16,19,22,25-octaoxaoctacosan).

Müssen nicht höchste Molekulargewichte bei der Nachkondensation des Polyesters erreicht werden und/oder sind etwas verlängerte Reaktionszeiten akzeptabel oder erwünscht, so kann auch eine Verbindung der Formel VI worin m/n = 1/1 ist, (Perfluor-5,8,9,12-tetramethyl-4,7,10,13-tetraoxahexadekan) für das erfundungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Gut geeignete Wärmeübertragungsmittel dieser Stoffklasse sind Perfluor-polyether mit Viscositäten von ca. 5–25 mm²/s (bei 20°C), Dichten von ca. 1,8 bis 1,9 (bei 25°C) und einer Hitzebeständigkeit 350°C von ca. 100 Std.

Geeignete Wärmeübertragungsmittel der oben angegebenen Zusammensetzung sind im Handel erhältlich.

Sehr gut geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise die unter der Bezeichnung (R) HOSTINERT, Typen 245, 272 und 316, erhältlichen Perfluorpolyether.

Von besonderer Bedeutung ist es, daß die erfundungsgemäße Nachkondensation in einer Suspension fester Polyesterpartikel erfolgt. Das heißt, daß die Temperatur der Polyestersuspension in dem Wärmeübertragungssöld unterhalb der Schmelztemperatur der Polyesterpartikel liegen muß. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Nachkondensation bei einer Temperatur von 5–50°C vorzugsweise 10 bis 30°C, insbesondere 15 bis 200 unterhalb der Schmelztemperatur der Polyesterpartikel auszuführen.

In dem Maße, in dem die Polykondensation des Polyesters fortschreitet und sich damit seine Schmelztemperatur erhöht, kann auch die Temperatur der Polykondensation nach und nach gesteigert werden. Die zweckmäßige Polykondensationstemperatur kann durch Vorversuche leicht ermittelt werden. Ebenso kann durch Probenahmen aus dem laufenden Ansatz leicht der aktuelle Schmelzpunkt des Polyestergranulats ermittelt werden und eine Nachführung der Polykondensationstemperatur innerhalb der oben angegebenen Grenzen erfolgen. Die Nachführung der Polykondensationstemperatur bringt den Vorteil, daß die Reaktion in kürzerer Zeit abgeschlossen werden kann.

Bei der Aufstellung eines Temperaturprogrammes für die Polykondensation ist jedoch auch zu berücksichtigen, daß bei sehr hohen Temperaturen ein thermischer Abbau des Polyesters einsetzen kann. Im Einzelfall ist es zweckmäßig für den nachzukondensierenden speziellen Polyester das optimale Temperaturprogramm durch Vorversuche zu ermitteln.

Von besonderer Bedeutung ist es auch, daß der Polyester in der Suspension in ausreichender feiner Verteilung vorliegt.

Je kleiner die Polyesterpartikel in der Suspension sind, umso schneller erfolgt der Molekulargewichtsanstieg.

Bei kleinen Partikeln, z. B. im Bereich von etwa 150 bis 180 µm, können niedermolekulare Kondensationsprodukte vermutlich schneller entweichen, als bei großen Partikeln, z. B. im Bereich von etwa 1000 bis 1400 µm. Entsprechend verändert sich die Geschwindigkeit der Polykondensationsreaktion. Zweckmäßigerweise werden Polyesterpartikel deren Dimensionen zwischen 0,1 mm und etwa 3 mm liegen. Die im Einzelfall zweckmäßigste Größe hängt, außer von der gewünschten Molekulargewichtszunahme, auch noch von den vorhandenen Möglichkeiten der Zerkleinerung und der nach der Nachkondensation erforderlichen Abtrennung des Polyesters vom Wärmeübertragungsmittel ab. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, Polyester-chips oder geschnittene Spindrähte einzusetzen. Eine günstige Partikelgröße aus einem geschnittenen Spindraht hat einen Durchmesser von ca. 0,2 bis 0,5 mm, beispielsweise 0,35 mm und eine Länge zwischen 1 und 5 mm, z. B. 3 mm.

Je nach der Kondensationstemperatur, Teilchengröße und anderen Reaktionsbedingungen erfolgt ein langsamerer oder schnellerer Anstieg des mittleren Molekulargewichts des Polyesters und damit seiner Intrinsic-Viscosity bis zu einem Plateau, bei dem praktisch kein weiterer Anstieg dieser Werte erreicht wird.

Je nach Temperaturprogramm und dem gewählten Wärmeübertragungsmittel liegt die Reaktionszeit bis zur Erreichung des Viskositätsplateaus zwischen etwa 10 und 40 Stunden.

Die Konzentration der Polyesterpartikel in der Suspension beträgt beim erfundungsgemäßen Verfahren zweckmäßigerweise 50 bis 500 g/l. Eine Steigerung der Partikelkonzentration kann in Einzelfällen erfolgen; in der Regel zeigt es sich jedoch, daß bei einer Steigung über diese Grenze hinaus das Rühren der Suspension erschwert und die Grenze des erreichen Molekulargewichts herabgesetzt wird. Ein Unterschreiten der angegebenen Konzentrationsuntergrenze bringt für die Umsetzung als solche keine Nachteile, vermindert aber die Ökonomie des Prozesses.

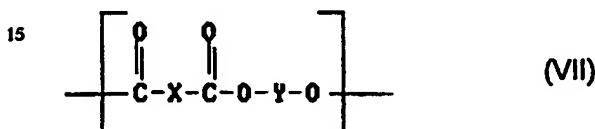
Vorzugswise beträgt die Partikelkonzentration in der Suspension 100 bis 300 g/l. Der nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erreichbare Wert der Intrinsic-Viscosity des Endprodukts zeigt eine gewisse Abhängigkeit von der Partikelkonzentration in der Suspension. Mit zunehmender Konzentration werden in der Regel unter sonst gleichen Bedingungen niedrigere Endviskositätswerte erreicht.

Während der Polykondensation im Wärmeübertragungsmittel wird die Suspension zweckmäßigerweise so in Bewegung gehalten, daß die Konzentration der Polyesterpartikel überall etwa gleich ist. Diese Durchmischung der Suspension kann im Prinzip nach allen bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise dadurch, daß ein Gasstrom durch die Suspension hindurchgeleitet wird oder indem man sie röhrt oder indem man mehrere derartige bekannte Verfahren miteinander kombiniert. Bevorzugt wird die Partikelsuspension durch Rühren in Bewegung gehalten. Auch die Rührgeschwindigkeit übt einen gewissen Einfluß auf die beim erfundungsgemäßen Verfahren erreichbare Endviskosität des Polyesters aus. Steigende Rührgeschwindigkeit führt unter sonst gleichen Bedingungen in der Regel zu einer gewissen Steigerung der Endviskosität.

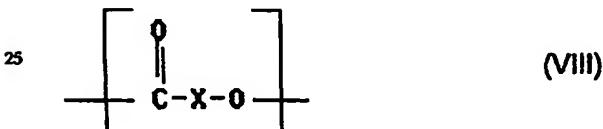
Die Entfernung der leichtflüchtigen Kondensationsprodukte, niedere Alkohole, Glykole und gegebenenfalls etwas Wasser, aus dem Polykondensationsgemisch ist für die Einstellung des Polykondensationsgleichgewichts von besonderer Bedeutung.

Die Abführung dieser Reaktionsprodukte wird vorzugsweise durch Spülung des Reaktionsraums mit einem, gegebenenfalls getrockneten, Inertgas gefördert. In der Praxis werden die leichtflüchtigen Verbindungen zweckmäßigerverweise durch einen Stickstoffstrom abgeführt, der entweder über den Reaktionsansatz geführt oder in ihm eingeleitet wird. Obwohl die Stärke des Stickstoffstroms normalerweise nur einen geringfügigen Einfluß auf die Höhe des erzielbaren Molekulargewichts ausübt, ist es zweckmäßig, eine gewisse Mindestströmung aufrecht zu erhalten. Für einen Ansatz von etwa 1 l Suspension hat sich ein Stickstoffstrom von etwa 50 bis 250 l/h als brauchbar erwiesen.

Als Ausgangs-Polyester zur Polykondensation nach dem erfundungsgemäßen Verfahren eignen sich grundsätzlich alle Polyestermaterialien, die durch Festphasenkondensation zu hohen Molekulargewichten nachkondensiert werden können. In besonderem Maße eignen sich solche Polyester, die in der Polymerkette aromatische Reste enthalten, wie zum Beispiel Polyester, die aus 0 bis 100 Mol-% Baugruppen der Formel VII



20 und 100 bis 0 Mol-% Baugruppen der Formel VIII



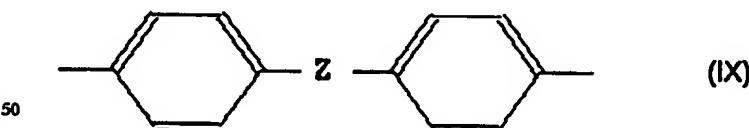
30 aufgebaut sind, worin X zu mehr als 75 Mol-% aromatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen und maximal 25 Mol-% aliphatische Reste mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und Y zu mindestens 85 Mol-% Alkylen oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und zu maximal 15 Mol-% längerkettige Polymethylen oder Alkylengruppen, vorzugsweise mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie zweiwertige Reste bedeuten, die sich von Diglykol, Triglykol oder Polyglykol ableiten.

35 Zweckmäßigerweise werden solche Ausgangs-Polyester eingesetzt die eine intrinsische Viskosität von 0,3 bis 0,6 dl/g, gemessen in Dichloressigsäure bei 25°C wie unten beschrieben, aufweisen.

39 Vorzugsweise enthalten Polyester, die Baugruppen der Formel IV enthalten, 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 85 bis 100 Mol-%, Baugruppen der Formel III und 0 bis 30 Mol-%, insbesondere 0 bis 15 Mol-%, Baugruppen der Formel IV.

40 Bevorzugt sind Polyester, in denen X mindestens 95 Mol-% aromatische und maximal 5 Mol-% aliphatische Reste bedeuten, insbesondere aber solche, in denen X ausschließlich für aromatische Reste steht.

45 Bevorzugte aromatische Reste, für die X steht, sind 1,4- und 1,3-Phenylene, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Naphthylene, 4,4'-Biphenylen, Furylen und Reste der Formel IX



50 worin

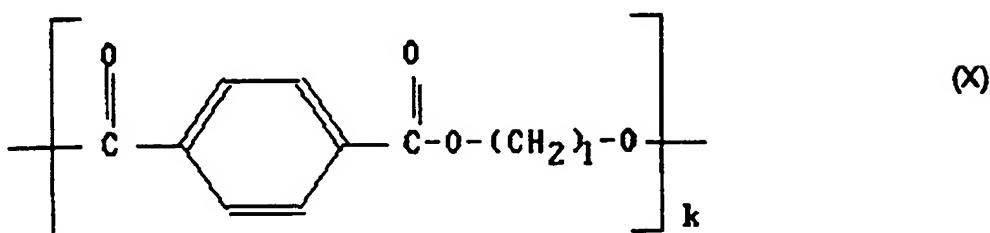
Z Polymethylen oder Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $-\text{SO}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$ bedeutet.

55 Die aromatischen Reste können ihrerseits noch einen oder zwei Substituenten tragen. In diesem Fall ist es jedoch bevorzugt, daß nur ein Anteil von bis zu 15%, insbesondere von bis zu 7% der vorhandenen aromatischen Reste substituiert ist. Vorzugsweise tragen die substituierten aromatischen Reste jeweils nur einen Substituenten. Besonders geeignete Substituenten sind Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor und die Sulfogruppe.

60 Reste, die sich von aliphatischen Dicarbonsäuren ableiten, und aromatische Reste, die gewinkelte Ketten liefern, beispielsweise Isophthalsäurereste, oder die sperrigere aromatische Kerne, wie den Naphthalinkern aufweisen, sowie die längerkettigen, für Y stehenden Baugruppen werden insbesondere dann in die Polyesterkette eingebaut, wenn eine Modifizierung der Eigenschaften des Polyesters erwünscht ist.

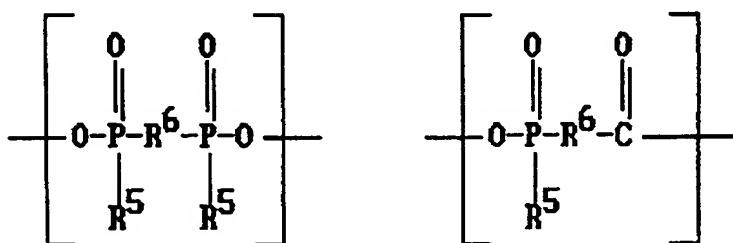
65 Bevorzugt sind Polyester, die weniger als 7% dieser modifizierend wirkenden Komponenten enthalten.

Eine Gruppe bevorzugter Polyester entspricht der Formel X



worin l eine Zahl von 2 bis 6 und k eine Zahl über 10 ist.

Ein besonders bevorzugter Polyester, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu besonders hohen Molekulargewichten polykondensiert werden kann, ist reines Polyethylenterephthalat sowie Polyethylenterephthalat, das durch Einbau von bis zu 10 Mol-% anderer Bausteine aus den oben genannten Gruppen so modifiziert worden ist, daß bestimmte Gebrauchseigenschaften erhalten werden, wie z. B. Polyethylenterephthalat, das durch Einbau von Sulfogruppen enthaltenden Bausteinen (z. B. Sulfoisophthalsäure) eine Affinität zu basischen Farbstoffen erhalten hat oder das durch Einbau von Resten von Phosphinsäurederivaten, z. B. solchen der Formeln



XI und XII

worin R^5 vorzugsweise Niederalkylreste und R^6 vorzugsweise Alkylen oder Polymethylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, schwerbrennbar ist.

Die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten niedermolekularen Polyester können aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien in an sich bekannter Weise nach allen bisher bekannten Herstellungsverfahren insbesondere durch direkte Veresterung der Dicarbonsäuren mit den Diolen oder durch Umesterung von Dicarbonsäureniederalkylestern, z. B. der Dicarbonsäuredimethylester, mit den entsprechenden Diolen erhalten werden.

Auch die bei der herkömmlichen Polyesterherstellung eingesetzten Katalysatoren wie Veresterungs- und Umesterungskatalysatoren können zur Herstellung der niedermolekularen Ausgangspolyester für das erfindungsgemäße Verfahren benutzt werden. Das gleiche gilt für die bei der Polykondensation eingesetzten Polykondensationskatalysatoren. Die Art dieser Katalysatoren hat im allgemeinen wenig Auswirkungen auf die Höhe des beim erfindungsgemäßen Verfahren erreichbaren Endmolekulargewichts (Endviskosität); lediglich bei Einsatz von Zinnacetat als Polykondensationskatalysator werden unter sonst gleichen Bedingungen in der Regel etwas höhere Endmolekulargewichte, d. h. auch höhere Endviskosität erreicht, als beim Einsatz anderer Polykondensationskatalysatoren.

Die niedermolekularen Polyestermaterialien sollten vor der erfindungsgemäßen Polykondensation gut getrocknet werden. Zweckmäßigerweise erfolgt die Trocknung bei 110 bis 190°C in an sich bekannter Weise, wobei jedoch darauf geachtet werden sollte, daß während der Trocknung keine zu hohe Kristallinität der Polyesterpartikel eintritt.

Trocknungstemperaturen außerhalb der angegebenen Grenzen bringen in der Regel keine Vorteile, können aber in speziellen Fällen zweckmäßig sein. Insbesondere die Trocknung unterhalb von 110° und gegebenenfalls im Vakuum kann Vorteile bieten, wenn es zweckmäßig erscheint, eine Zunahme der Kristallinität möglichst zu vermeiden.

Die Kristallinität kann im Bedarfsfall in an sich bekannter Weise entweder durch eine röntgenographische Untersuchung oder durch Bestimmung der Dichte der Polyesterpartikel, zweckmäßigerweise in einer Gradientenkolonne, die z. B. mit Zinkchloridlösung nach oben abnehmender Konzentration beschickt ist, bestimmt werden.

Ein wichtiges Kriterium für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Einsatz eines Ausgangspolyesters mit einer ausreichenden Konzentration von freien Endcarboxylgruppen. Gut geeignet sind Ausgangspolyester, die zwischen 10 und 40 mmol/kg, vorzugsweise 20 bis 30 mmol/kg Carboxylengruppen aufweisen. Das optimale OH/COOH-Verhältnis für Ausgangspolyester bei der erfindungsgemäßen Feststoffkonzentration liegt im Bereich von 1,5 bis 4,5.

Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet einen auch technisch gut gangbaren Weg zur Herstellung von Polyester mit sehr hohen Molekulargewichten und entsprechend hohen Intrinsic-Viskositäten. Die intrinsische

Viskosität ist bekanntlich der Grenzwert des Quotienten aus der spezifischen Viskosität und der Konzentration bei einer gegen Null gehenden Konzentration:

$$5 \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c}$$

10 Die spezifischen Viskositäten, die zur Berechnung der intrinsischen Viskosität gemäß der obigen Formel erforderlich sind, wurden in Dichloressigsäure bei 25°C bestimmt. Bei der Messung ist darauf zu achten und sicherzustellen, daß auch hochkristalline Polyester bzw. hochkristalline Anteile der Polyester vollständig gelöst sind.

15 Die erfindungsgemäß hergestellten hochmolekularen Polyester weisen gegenüber herkömmlich hergestellten Produkten eine schmalere Molekulargewichtsverteilung auf. Insbesondere enthalten die Produkte keine oder nur sehr geringe Mengen unlöslicher Anteile. Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung kann die Gelchromatographie eingesetzt werden. Die hierbei verwendete GPC-Apparatur besteht aus einer Pumpe, einem UV-Detektor und 10-µm-(R)Styragel-Säulen (500, 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶ Å). Als Elutionsmittel wurde Chloroform/HFIP (98 : 2 Vol%) benutzt. Die Kalibrierung erfolgt in an sich bekannter Weise mit Polyäthylenterephthalatstandards. (Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in dem Aufsatz von K. Weisskopf, Characterization of Polyethylene Terephthalate by Gel Permeation Chromatographie (GPC) in Journal of Polymer Science, Part A, Chemistry, Vol 26, (1988), Seite 1920 ff.)

20 Die Bestimmung der unlöslichen Anteile der erfindungsgemäß hergestellten hochmolekularen Polyester erfolgt durch Auflösung von 6 g des zu untersuchenden Polyesters in 100 ml Trifluoressigsäure/Dichloethan (TFE/DE) (1 : 1) bei 25°C, wobei das Material 6 Stunden lang bei 150 bis 200 U/min im Lösungsmittel gerührt wird. Danach wird die Lösung durch eine Glasfritte (20 bis 30 µm) filtriert. Das auf der Fritte zurückbleibende unlösliche Material wird mit Chloroform gewaschen und bei 130°C 24 Stunden lang getrocknet.

25 Bei der Untersuchung der erfindungsgemäß hergestellten Polyester nach der von K. Weisskopf in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 39, 2141 – 2152 (1990) beschriebenen Methode zur Untersuchung von verzweigtem Polyäthylenterephthalat lassen sich darin keine Verzweigungen nachweisen. Dies zeigt, daß diese Produkte weitestgehend linear sind. Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Möglichkeit, in technischer Größenordnung Polyestermaterialien mit Intrinsic-Viskositäten bis über 2,0 dl/g herzustellen, daß dies in kürzerer Zeit möglich ist, als nach herkömmlichen Verfahren und daß die Homogenität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren feststoffkondensierten Polyesterpartikel weitaus besser ist, als nach der herkömmlichen Feststoffpolymerisation. Der Einsatz der oben genannten perfluorierten organischen Verbindungen als Wärmeübertragungsmittel hat den weiteren Vorteil, daß man aus dem kommerziellen Angebot dieser Verbindungsklasse diejenigen auswählen kann, deren Siedepunkt so hoch liegt, daß im Verlauf des Polykondensationsverfahrens kein wesentlicher Lösungsmittelverlust durch Verdampfen eintritt und weiterhin darin, daß sich in den Perfluor-Verbindungen die niedermolekularen flüchtigen Produkte der Polykondensationsreaktion nicht anreichern und sie somit nach dem Abtrennen des polykondensierten Polyesters – in der Regel ohne weitere Aufarbeitung – wieder für den nächsten Polykondensationsansatz benutzt werden können.

30 40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht.

Beispiele 1 bis 4

45 In den folgenden 4 Ansätzen wurden jeweils 60 g Polyäthylenterephthalat-Partikel in 300 ml eines bei Raumtemperatur flüssigen Perfluorpolyethers mit dem Siedepunkt 272°C ((R) HOSTINERT 272 aufgeschlämmt. Die Polyesterpartikel waren Zylinder mit 0,35 mm Durchmesser und einer Länge von 3 mm, die hergestellt wurden durch Schneiden entsprechender Polyestermonofilamente. Die intrinsische Viskosität des eingesetzten Polyestermaterials betrug 0,6 dl/g, der Carboxylenendgruppengehalt betrug 23 mmol/kg und das OH/COOH-Verhältnis lag bei 2,87.

50 55 Die Polykondensationen wurden im 2-l-Vierhalskolben mit Rührer (250 U/min) Kontaktthermometer zur Steuerung der Innentemperatur und Gaseinleitungsrohr durchgeführt. Als Trägergas wurde trockener Stickstoff eingesetzt. Die Polystersuspension wurde innerhalb 0,75 Std. auf die jeweilige Polykondensationstemperatur (PK-Temperatur) erwärmt.

Bei den Versuchen wurde die Polykondensationstemperatur, die Polykondensionsdauer und die Stärke des Stickstoffstroms variiert. Die entsprechenden Daten sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben. In der letzten Spalte dieser Tabelle finden sich die IV-Werte der bei den Versuchen erhaltenen hochmolekularen Polyester.

60

65

Tabella 1

Versuch	PK-Temp. °C	PK-Zeit Std.	Trocknung °C	N2-Strom l/Std.	IV (GPC) dl/g	Unlösl. Anteile
1	230	7,25	180	120	1,0	0
2	230	7,25	-	120	1,04	0
3	240	7,25	-	120	1,21	0
4	250	7,25	180	120	1,46	0

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erzielbare schmale Molekulargewichtsverteilung zeigt sich an dem Quotienten M_w/M_n , der für die Produkte der Beispiele 2 und 3 Werte von 2,44 bzw. 2,56 hat.

Vergleichsbeispiel

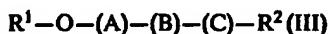
Zum Vergleich wurden 60 g Polyethylenterephthalat-Partikel in 300 ml hydriertem Terphenyl als Wärmeübertragungsmittel polykondensiert. Die Polyesterpartikel waren wie in den Beispielen 1–6 Zylinder mit 0,35 mm Durchmesser und einer Länge von 3 mm, und bestanden aus dem gleichen Material, das bei den Beispielen 1–6 eingesetzt wurde.

Die Polykondensationen wurden im 2-l-Vierhalskolben mit Rührer (250 U/min) Kontaktthermometer zur Steuerung der Innentemperatur und Gaseinleitungsrohr durchgeführt. Als Trägergas wurde trockener Stickstoff in einer Menge von 120 l/h eingesetzt. Die PolyesterSuspension wurde innerhalb 0,75 Std. auf die Polykondensationstemperatur von 240°C erwärmt und die Polykondensationsdauer betrug 7,25 Stunden.

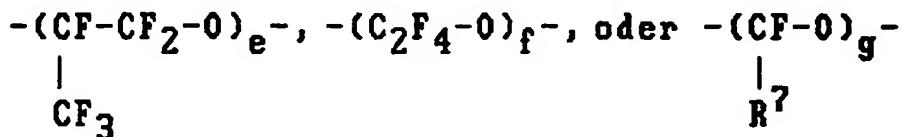
Das so erhaltene Produkt hatte eine IV_{GPC} von 1,35 und einen M_w/M_n – Wert von 4,70.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines hochmolekularen Polyesters durch Nachkondensation einer Suspension eines festen, feinteiligen Polyesters geringeren Molekulargewichts bei erhöhter Temperatur in einem flüssigen Wärmeübertragungsmittel, das nicht in den Polyester eindringt, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeübertragungsmittel perfluorierte organische Verbindungen mit einem Siedepunkt von über 220°C eingesetzt wird.
 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß solche perfluorierten organischen Verbindungen eingesetzt werden, deren Dampfdruck, gemessen bei 220°C, unter 1000 hPa liegt.
 3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Inertgasstrom in die Polyestersuspension eingeleitet oder über sie hinweggeleitet wird.
 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeübertragungsmittel cyclische Perfluorokane mit 15 bis 30 C-Atomen, die auch perfluorierte Alkylsubstituenten aufweisen können, eingesetzt werden.
 5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeübertragungsmittel Perfluorether der Formel III



woin R¹ und R² gleiche oder verschiedene Gruppen der Formel C_dF_{2d+1} bedeuten, wobei d eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,
 A, B und C voneinander verschiedene Gruppen der Formeln IVa, IVb oder IVc



(IVa)

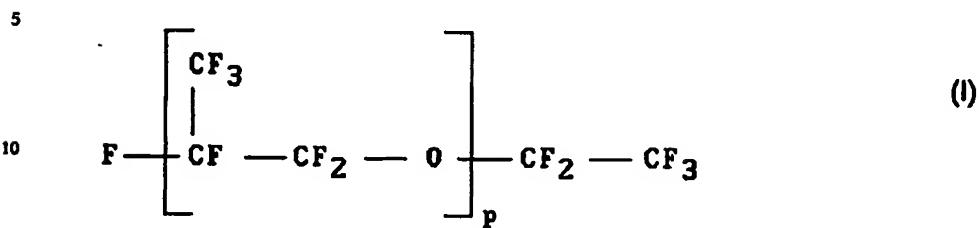
(IVb)

(IVc)

wobei R' Fluor oder CF₃, e eine ganze Zahl von 10 bis 40 und f und g gleiche oder verschiedene ganze

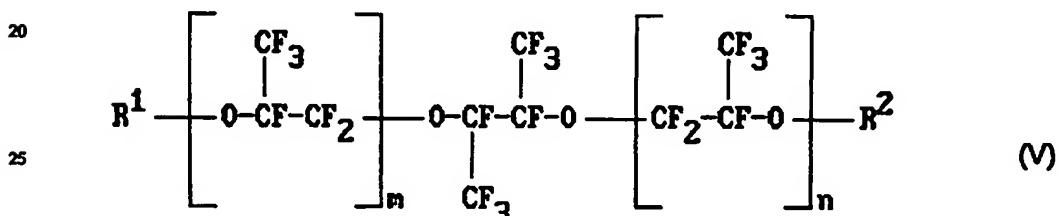
Zahlen von 0 bis 10 bedeuten, eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wärmeübertragungsmittel der Formel I



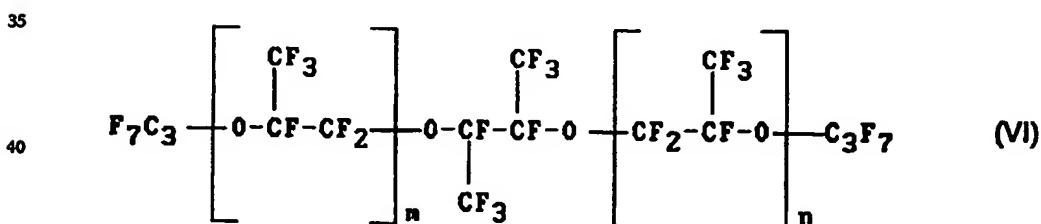
15 worin p so gewählt wird, daß die Verbindung einen Siedepunkt über 220°C hat, eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeübertragungsmittel der Formel V



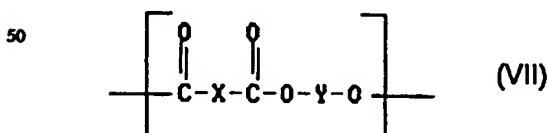
30 worin R¹ und R² gleich oder verschieden voneinander sind und F oder eine Gruppe der Formel CaF_{2a+1} bedeuten, wobei a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und m und n ganze Zahlen von 0 bis 12 sind und 1 ≤ n+m ≤ 15 ist, eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeübertragungsmittel der Formel VI

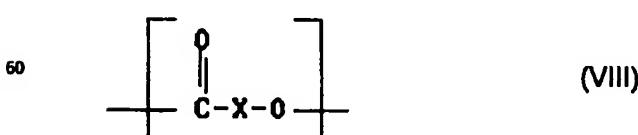


45 worin n und m gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 3, sind, eingesetzt wird.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyester eingesetzt wird, der aus 0 bis 100 Mol-% Baugruppen der Formel VII



55 und 100 bis 0 Mol-% Baugruppen der Formel VII



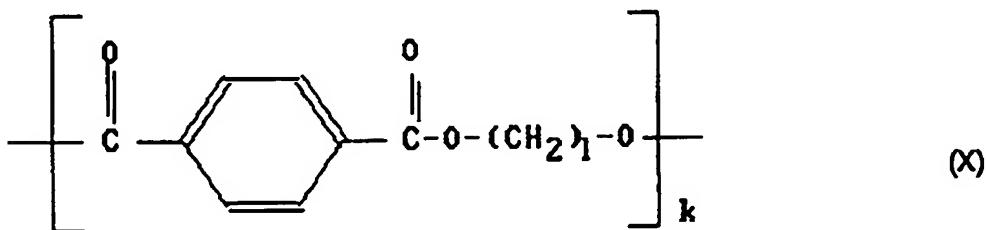
65 aufgebaut sind, worin

X zu mehr als 75 Mol-% aromatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen und maximal 25 Mol-% aliphatische Reste mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Y zu mindestens 85 Mol-% Alkylen oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und zu

maximal 15 Mol-% längerkettige Polymethylen oder Alkylengruppen, vorzugsweise mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie zweiwertige Reste, die sich von Diglykol, Triglykol oder Polyglykol ableiten.
 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyester der Formel X

5



eingesetzt wird, worin l eine Zahl von 2 bis 6 und k eine Zahl über 10 ist.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester Polyäthylenterephthalat ist.

20

12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachkondensation bei einer Temperatur ausgeführt wird, die jeweils 5 bis 50°C unter dem jeweiligen Schmelzpunkt des Polyesters liegt.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachkondensation unter Rühren ausgeführt wird.

25

30

35

40

45

50

55

60

65